

8

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 平4-46979

⑬ Int. Cl.³

C 09 J 7/02
B 44 C 1/175
C 09 J 7/02

識別記号

J J L
J J U
J J W
J J Z
J K B
J K K

庁内整理番号

6770-4 J
6578-3 K
6770-4 J
6770-4 J
6770-4 J
6770-4 J
6770-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月17日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 転写用粘着シート

⑯ 特 願 平2-155244

⑰ 出 願 平2(1990)6月15日

⑱ 発 明 者 櫻 井 康 雄 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社
⑲ 発 明 者 北 崎 寧 昭 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社
⑳ 発 明 者 岸 本 芳 男 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社
㉑ 出 願 人 ニチバン株式会社 東京都千代田区九段南2丁目2番4号
㉒ 代 理 人 弁理士 西川 繁明

明 細 書

1. 発明の名称

転写用粘着シート

2. 特許請求の範囲

- (1) (A) アクリルゴムおよび飽和ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも一種のポリマー、
(B) ウレタン(メタ)アクリルオリゴマー、ウレタン(メタ)アクリルモノマー、(メタ)アクリルモノマーから選ばれる少なくとも一種、および
(C) 界面活性剤および表面改質剤から選ばれる少なくとも一種の粘着剤層中を物質移動可能な物質、を含有する粘着剤を用いて形成された転写用粘着シートまたはテープ。
(2) 界面活性剤および表面改質剤が含フッ素化合物である請求項1記載の転写用粘着シートまたはテープ。
(3) 表面改質剤が含フッ素(メタ)アクリルモノマーまたはオリゴマーである請求項1記載の転写用粘着シートまたはテープ。
(4) 請求項1ないし3のいずれか1項記載の

転写用粘着シートまたはテープ用の粘着剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、転写用粘着シートまたはテープに関し、さらに詳しくは、特に、常温で粘着性あるいは付着性のない粉体の転写用として好適な転写用粘着シートまたはテープに関する。また、本発明は、転写用粘着シートまたはテープに有用な粘着剤に関する。

[従来の技術]

従来、導電性粉体や金属粉末等を給柄模様などにする場合には、主としてスクリーン印刷機が用いられてきた。ところで、これらの粉体をスクリーン印刷機に適用するためには、適度のチキソトロピー性や粘度、糸引き性がないことなど印刷インキとしての適用特性が求められる。そこで、一般に、バインダー、チキソトロップ剤、溶剤、分散安定剤などが必要となる。

ところが、これらの配合剤は、複写に当たって望ましくない影響をもたらすことがある。例え

ば、溶媒として水を用いたスクリーン印刷用インキは、紙に対し、また、有機溶剤を用いたスクリーン印刷用インキは、耐溶剤性に劣るフィルムやプラスチック板に対し、それぞれ適用できない場合がある。さらに、粒径の大きい金属粉末やガラスビーズ等は、スクリーン印刷の適用が困難である。

また、粘着性感光層を有する複写用感光シートが提案されているが（特開平 1-217340 号公報）、このような従来の粘着剤層を有する粘着テープを導電性粉体や金属粉末等の転写用に適用すると、粉残りが発生し、転写性や繰り返し使用性に劣る。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、従来のスクリーン印刷とは全く別の方法により、常温で粘着性あるいは付着性のない粉体を転写することができ、さらに簡易印刷も可能な転写用粘着シートまたはテープを提供することにある。

また、本発明の目的は、これらの転写用粘着

な転写性を有することを見出した。

また、この粘着シートは、転写用として繰り返し使用が可能であった。

この転写用粘着シートを用いる方法によれば、粉体そのものを用いて転写することができ、スクリーン印刷用インキのように、溶剤やバインダー、その他の配合剤を加える必要がない。

優れた転写性を発揮する理由は、現段階では必ずしも明らかではないが、粘着剤層表面には、未硬化のオリゴマーやモノマーとともに、粘着剤層中を移動できる物質が存在し、その結果、凝集力や粘着力が転写用に適したものとなっているためと推定される。しかしながら、本発明は、この推定に拘束されるものではない。実際、この粘着シートは、凝集力と投離力とのバランスが良好であり、ガラス板に貼り付け、剥離しても、ガラス板表面への粘着剤の残留は認められなかった。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

シートまたはテープの粘着剤層に使用できる粘着剤を提供することにある。

本発明者らは、先ず、アクリル系粘着剤などの通常の粘着剤を塗布した粘着シートを用いて、導電性粉体や金属粉末等の転写実験を行なった。すなわち、粘着シートの粘着剤層表面に、これらの粉体で模様を形成し、プラスチック板等の被転写体へ加熱・加圧して転写させたところ、粉体が完全に被転写体表面に移行せずに残留し、良好な転写性を得ることができなかった。また、粘着シート面への粉残りのために、その部分の粘着性が損なわれ、再使用のできないものであった。

そこで、さらに研究を進めた結果、粘着剤用のポリマーとして、アクリルゴムまたは飽和ポリエステル樹脂を用い、これに未硬化のウレタン（メタ）アクリル樹脂等のオリゴマーやモノマーを配合して適度の粘着性を付与するとともに、フッ素系界面活性剤などの粘着剤層中を物質移動可能な物質を添加して粘着剤とし、この粘着剤を用いて粘着シートを作成したところ、粉残りのない良好

〔課題を解決するための手段〕

かくして、本発明によれば、(A) アクリルゴムおよび飽和ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも一種のポリマー、(B) ウレタン（メタ）アクリルオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルモノマーから選ばれる少なくとも一種、および (C) 界面活性剤および表面改質剤から選ばれる少なくとも一種の粘着剤層中を物質移動可能な物質を含有する粘着剤を用いて形成された転写用粘着シートまたはテープが提供される。

また、本発明によれば、上記転写用粘着シートまたはテープ用の粘着剤が提供される。

以下、本発明について詳述する。

（粘着剤、粘着シート）

本発明で使用する粘着剤のポリマー成分は、アクリルゴムおよび／または飽和ポリエステル樹脂である。

アクリルゴムは、アクリル酸アルキルエステル系ゴムであって、通常、エチルアクリレートまた

はブチルアクリレートを主成分とし、乳化重合あるいは懸濁重合により製造される。市販品が使用でき、例えば、日本メクトロン社製商品名ノックスタイトや東亜ペイント社製商品名トアアクロンなどを挙げることができる。

飽和ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどに代表される飽和ポリエステルであり、市販品を用いることができる。

これらのアクリルゴムおよび飽和ポリエステル樹脂は、通常、それ自体では非粘着性である。

本発明では、紫外線や電離性放射線（電子線、 γ 線等）などの活性エネルギー線照射により硬化可能な特定のオリゴマーまたはモノマーを粘着剤中に含有させる。

本発明で使用する未硬化のウレタン（メタ）アクリルオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルモノマーとしては、例えば、両末端アクリロイルポリブタジエンオリゴマー、エポキシアクリルオリゴマー、ウレタン

アクリルオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリロイルオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー、シリコンアクリルオリゴマー、（メタ）アクリルモノマー、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオール（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート、ジアクリロアセチルフォスフェート等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

これらのオリゴマーまたはモノマー成分(B)は、通常、ポリマー成分(A) 5～50重量部に対して、合計で50～95重量部の割合で使用する。好ましくは、ポリマー成分(A) 5～35重量部、ウレタン（メタ）アクリルオリゴマーおよび/またはウレタン（メタ）アクリルモノマー 50

～80重量部、（メタ）アクリルモノマー 0～15重量部である。

粘着剤層中を移動可能な物質は、界面活性剤および表面改質剤から選ばれる。

界面活性剤には、汎用の各種界面活性剤およびフッ素系界面活性剤がある。

汎用の界面活性剤としては、例えば、高分子量不飽和ポリカルボン酸、長鎖アミンで中和されたポリカルボン酸、アクリル系共重合物のアンモニウム塩、長鎖アミンで中和された不飽和ポリカルボン酸などの陰イオン性界面活性剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、長鎖ポリアミノアミド燐酸塩、ポリアミドなどの陽イオン性界面活性剤；ポリマーのアルキロールアミン塩などの非イオン性界面活性剤；両性界面活性剤などを挙げることができる。

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、パーフルオロアルキルスルホン酸のカリウム塩、パーフルオロアルキルカルボン酸のカリウム塩などの陰イ

オン性界面活性剤；パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ素化物などの陽イオン性界面活性剤；パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステルなどの非イオン性界面活性剤などを例示することができる。

表面改質剤としては、例えば、樹脂表面の撥水・撥油等の改質剤として使用されているフッ素含有ビニルモノマーからなる単位を含むビニルモノマーのA-B型ブロックポリマー、あるいはパーフルオロアルキルエチル（メタ）アクリレートなどの含フッ素モノマーまたはオリゴマーを挙げることができる。

なお、これらのフッ素系界面活性剤や含フッ素改質剤は、通常、平均分子量が1万以下のフッ素含有化合物であるが、物質移動可能なものであれば、使用できる。

これらの低分子量物の中でも、特に、フッ素系界面活性剤および含フッ素化合物が好ましい。

このような低分子量物(C)は、ポリマー成分

(A) とオリゴマーまたはモノマー成分(B) との合計量100重量部に対して、通常、0.1～7重量部、好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは1～3重量部の割合で添加する。この割合が過小であると、粉残りを生じて転写性が低下し、逆に、過大であると、粘着剤層の凝集力や粘着力が不十分となる。

粘着剤には、使用目的に応じて、多官能イソシアネート、多官能エポキシ化合物、エピクロロヒドリンなどの架橋剤；ロジン、テルペン樹脂、炭化水素樹脂、石油樹脂などの粘着付与剤；軟化剤、充填剤、老化防止剤、増量剤、増粘剤などを適宜添加してもよい。

また、活性エネルギー線照射により硬化型とする場合には、光反応開始剤として、例えば、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトンなどを添加することができる。同様に、ジアセチルベンジル-ベンゾフェノン、ベンゾイン-ベンジル

ジメチルケタールベンゾキノン、クロロアセトン、フラントラキノン等の光増感剤を添加することができる。

本発明の粘着剤は、通常、トルエンなどの有機溶媒に溶解ないし分散させて、基材フィルムまたはシート上に塗布し、加熱乾燥することにより粘着シートまたはテープとする。基材としては、ポリエチレンテレフタレートやポリ塩化ビニル樹脂などのフィルム(シート)を例示することができる。また、粘着剤層の厚み(乾燥厚)は、一般に、5～20 μ m程度である。さらに、使用目的によっては、基材フィルムのない粘着剤層のみのシートまたはテープとしても使用できる。

(粉体)

図柄模様等を形成する粉体は、常温で粘着性あるいは付着性のないものであって、加熱時に全く付着性を示さないもの、例えば、金属粉、無機顔料、無機充填剤等、あるいは結着樹脂を有し、加熱により粘着性を生じる導電性粉体等がある。

(転写方法)

本発明の転写用粘着シート(またはテープ)を用いて転写を行なうには、次のような方法が例示される。

粘着シートの粘着剤層表面に、金粉や銀粉を用いて、筆などで直接図柄模様を描き、それを紙、プラスチック板、フィルム、塗物等の被転写体に転写する。粉体として金属粉などの加熱によっても付着性を示さないものを用いる場合には、被転写体の表面を熱可塑性樹脂などの熱時接着性のあるプライマー等で処理しておき、該表面に、図柄模様を描いた粘着剤層を加圧・加熱すれば、図柄模様が被転写体表面に転写、固着される。

また、回路パターンや図柄模様、文字等を描いた透明フィルムを粘着シートに当接し、紫外線などの活性エネルギー線を照射して、照射部分を硬化させると、硬化部分の粘着性が喪失ないしは著しく低下するので、透明フィルムを除去した後、未硬化部分に導電性粉体を付着させることによりパターン等を形成させることができる。これを被転写体に転写すれば、回路パターン等が転写され

た被転写体を得ることができる。この場合、結着樹脂を有する導電性粉体を使用すれば、被転写体に特別の表面処理を施さなくても、加圧・加熱により容易に転写、定着させることができる。

また、紫外線を照射する場合には、高圧水銀灯等によって、紫外線を1～5秒程度照射する方法がある。未硬化部分に導電性粉体を付着させるには、粘着シート表面に導電性粉体を吹き付け等によって施用し、硬化部分にある導電性粉体を空気、刷毛などで除去する方法がある。

本発明の転写用シートの転写方法は、上記方法に限定されるものではない。また、本発明の粘着シートを用いると、付着した粉体の転写性が良好で、粉残りがほとんどないため、繰り返し使用が可能である。したがって、光硬化により回路パターン等を描いた粘着シートは、簡易印刷に使用することが可能である。さらに、用途によっては、粘着シート上に付着した粉体を加熱定着させて、粘着シート自体を複写物としてもよい。

【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例等において、部は重量部である。

【実施例1】

アクリルゴム	25部
(東亜ペイント株式会社製；トアアクロン PS-210)	
ウレタンアクリル樹脂	75部
(日本合成化学工業社製；ゴーセラック UV-4200B)	
ポリイソシアネート化合物	1部
(日本ポリウレタン工業社製；コロネート 2030)	
光反応開始剤	3部
(メルク社製；グロキユア1173)	
陰イオン性界面活性剤	1部
(マリンクロット社製；P-104S)	
トルエン	140部
上記配合物を厚さ25μmのポリエチレンテレ	

(日本メクトロン社製；ノックスタイト 7885-NL)	
ウレタンアクリル樹脂	80部
(共栄社油脂化学社製；UA-3061)	
エポキシ樹脂	5部
(シエル化学社製；エボン 1007)	
フッ素系界面活性剤	3部
(大日本インキ社製；メガファック F-183)	
トルエン	140部

上記配合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

この粘着シートの粘着剤層面上に、筆で金粉、銀粉を用いて図柄を描き、次いで、黒に染色され、熱可塑性樹脂で表面処理された絹織物の上に当て、150℃のアイロンで約5秒間押圧したところ、金粉、銀粉で描いた図柄は、ほぼ100%織物の上に転写、固着された。

同じ粘着シートでくり返し同様の実験を行なったが、繰り返し使用することができた。

フタレートフィルム上に、加熱・乾燥後の厚さが10μmになるように造り出し、80℃で5分間乾燥して粘着シートを得た。

この粘着シートの粘着剤層面上に、回路を描いた紫外線透過性のフィルムを当て、高圧水銀灯(80W/cm/1灯)で10cmの距離から約3秒間照射した後、フィルムを剥した。そして、カーボンおよび粘着樹脂を含む導電性粉末を粘着シート上に吹きつけると、未硬化の部分に導電性粉末が付着した。これを、ガラス繊維強化エポキシ樹脂板上に押し当て、150℃のアイロンで約1秒間加熱したところ、導電性粉末はエポキシ樹脂板上に移行し、定着した。このようにして、エポキシ樹脂板上に通電性回路を得た。

また、上記で一度使用した粘着シートに再度導電性粉末を吹きつけて、同様の操作を行なったところ、1回目と殆んど変らない結果が得られ、繰り返し使用が可能であった。

【実施例2】

アクリルゴム	15部
--------	-----

【実施例3】

飽和ポリエステル樹脂	20部
(東洋紡株式会社製；バイロン300)	
ウレタンアクリル樹脂	56部
(日本合成化学株式会社製；ゴーセラック UV-3000B)	
ウレタンアクリル樹脂	24部
(日本合成化学株式会社製；ゴーセラック XP-10)	
光反応開始剤	3部
(チバガイギー社製；イルガキュア651)	
フッ素系界面活性剤	3部
(旭硝子株式会社製；サーフロンS-145)	
トルエン	140部

上記配合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

この粘着シートの粘着剤層面上に、図柄を描いたネガフィルムを当て、高圧水銀灯(80W/cm/1灯)で距離約10cmから紫外線を約3秒間照射した後、ネガフィルムを剥がした。そし

て、未硬化部分にカーボン粉末を刷毛で付着させた。これを、熱可塑性樹脂で表面処理した上質紙に押し当て、180℃の熱ロールの間を通したところ、図柄はほぼ完全に上質紙側に転写された。

同じ操作を3回繰返したが、転写用粘着シートには、殆んどカーボン粉末は残らなかった。

【実施例 4】

飽和ポリエステル樹脂 40部

(日本合成化学工業株式会社製；ポリエステル
LP-033)

ウレタンメタクリル樹脂 60部

(根上工業株式会社製；アートレジン SH-
380G)

石油系樹脂 10部

(エクソン社製；エスコレッツ 1305)

フッ素系添加剤 3部

(日本油脂株式会社製；サーフロン
F-100；樹脂表面改質剤)

トルエン 140部

粘着シート上に残留するものが、明確に目視により認められた。

また、再使用すると、導電性粉末の残留した部分は粘着力が他に比べて著しく弱かった。

【発明の効果】

本発明によれば、特に、常温で粘着性あるいは付着性のない粉体を用いた絵柄模様等の転写用として好適な転写用粘着シート（またはテープ）、および転写用粘着シート用の粘着剤が提供される。

本発明の転写用粘着シートまたはテープは、転写性に優れているため、繰返し使用が可能である。

上記配合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして粘着シートを得た。

この粘着シートの粘着剤層面上に、赤、黄、青、白、黒の着色顔料を用いて、筆で図柄を描いて付着させ、次いで、熱可塑性樹脂で表面処理した塩化ビニルシート上に押し当て、150℃の熱ロールの間を通したところ、図柄はほぼ完全に塩化ビニルシート側に転写された。

【比較例 1】

2-エチルヘキシルアクリレート98部、アクリル酸2部を通常の方法で重合させて得た粘着剤を、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに、乾燥後の粘着剤層厚が10μmになるように塗布、乾燥して、粘着シートを得た。

この粘着シートの粘着剤層面上に、実施例1で使用した導電性粉末を用い、筆で図柄を描くようにして付着させた。次いで、実施例1で使用したガラス繊維強化エポキシ樹脂板に押し当て、150℃のアイロンで約1秒間加熱したところ、導電性粉末はエポキシ樹脂板上に移行はするが、

特許出願人 ニチバン株式会社

代理人 弁理士 西川繁明